Zur
Natur der farbigen Verbindungen aus Succinylobernsteinsäureester und ihrer Salze.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

J. Vargas Eyre

aus **London.**

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1905.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 31. Oktober 1905.

Der Procancellar.

Seeliger.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg im Winter-Semester 1902 begonnen und im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig im Winter-Semester 1904/5 vollendet.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch,

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung zu danken. Auch

Herrn Professor R. Meldola F. R. S.

danke ich herzlich für das mir während meiner Studienzeit in reichem Maße bewiesene Wohlwollen.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil 7

Experimenteller Teil 21

Die Identität der α- und β-Chinonhydrodikarbonsäureester . . 21

Nebenprodukte aus Ammoniak und Succinylobernsteinesterdibromid 25

Hydrochinon- / Chinonhydro- dikarbonsäure 25

Salze derselben 27

Dichlorhydrochinon- / Dichlorchinonhydro- dikarbonsäureester 31

Salze desselben 32

Dioxychinondikarbonsäureester 35

Salze desselben 35

Allgemeiner Teil.

Aus Succinylobernsteinsäureester $C_6H_6O_2(COOC_2H_5)_2$, der wohl allgemein als p-Diketohexamethylendikarbonsäureester aufgefaßt wird, erhält man bekanntlich durch Oxydation zunächst den zwei Atome Wasserstoff weniger enthaltenden Ester $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$, der vom Entdecker dieser Körperklasse, F. Herrmann[1]), wegen seiner grünlichen Farbe nicht als echter Hydrochinondikarbonsäureester $C_6H_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$, sondern als Chinonhydrodikarbonsäureester $C_6H_2O_2(COOC_2H_5)_2H_2$ aufgefaßt wurde.

Wegen seiner glatten Überführung in Terephtalsäure und der Bildung eines Diacetats erklärte Baeyer[2]) ihn für Dioxyterephtalsäureester, also für ein echtes Hydrochinonderivat.

Herrmann dagegen erblickt den wahren Hydrochinondikarbonsäureester nur in der farblosen Modifikation dieses Esters, die beim Sublimieren auftritt, aber bei gewöhnlicher Temperatur äußerst labil ist und sich spontan in die grünlichgelbe Form zurückverwandelt.

Die dieser Auffassung zu Grunde liegende Ansicht, daß auch innerhalb der Gruppe des Succinylobernsteinsäureesters nur die echten Benzolderivate (Hydrochinonderivate) farblos, die farbigen Modifikationen aber metamorphisierte Benzolderivate (Chinonhydroderivate) seien, wurde von Hantzsch und Herrmann[3]) weiter durchgeführt.

Von verschiedenen farbigen Estern dieser Gruppe wurden entweder farblose Modifikationen oder farblose Derivate,

[1]) Ann. d. Chemie 211—327.
[2]) Berl. Ber. 19, 428.
[3]) Berl. Ber. 20, 2801.

namentlich Acetylderivate entdeckt, in denen also das bewegliche Wasserstoffatom durch unbewegliche organische Reste ersetzt worden ist, während die freien Ester, also die Wasserstoffverbindungen sowie auch ihre Salze in fester Form, bisweilen auch in Lösung, meist farbig sind. Die farblosen Formen wurden also für echte Hydrochinonderivate, die farbigen Formen für Chinonhydroderivate erklärt.

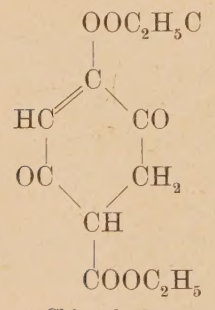
Somit erscheinen diese vor 15 Jahren entdeckten und auf Wanderung von Wasserstoffatomen und dadurch bedingtem Bindungswechsel der Atome im Moleküle zurückgeführten „Desmotropien", als die ältesten Beispiele oder Vorläufer der inzwischen vielfach realisierten Keto-Enol-Isomerie.

Die letzte Bearbeitung dieser Körperklasse von diesem Standpunkt aus ist auf Veranlassung von Prof. Hantzsch durch G. Roemwolt[1]) unternommen worden.

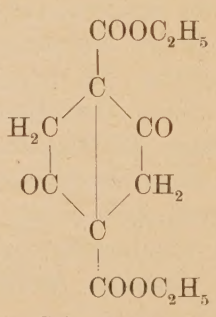
In dieser Arbeit ist unter anderem eine neue farbige Modifikation des sogenannten Chinonhydroesters beschrieben und im Unterschied von dem längst bekannten α-Ester als β-Ester bezeichnet worden.

Dieser Ester soll nach Roemwolt aus dem von ihm entdeckten farblosen Succinylobernsteinsäureesterdibromid durch Einleiten von trockenem Ammoniak entstehen.

Die Isomerie von α- und β-Ester wird von ihm durch folgende Strukturformeln dargestellt:



α-Chinonhydroester



β-Chinonhydroester,

[1]) Inaug.-Diss., Würzburg 1902.

wonach der neue β-Ester also ein bisher noch nie beobachtetes Benzolderivat mit direkter Parabrücke darstellen würde.

Diese Eigentümlichkeit, sowie die ebenfalls auffallenden angeblichen Ketoneigenschaften des β-Esters, durch welche er sich von dem Enol ähnlichen α-Ester unterscheiden soll, veranlaßten mich zur Nachprüfung dieses Teil der Arbeit von Roemwolt.

Meine Resultate haben nun ergeben, daß der angebliche β-Chinonhydroester nicht existiert, sondern nichts anderes ist als unreiner gewöhnlicher α-Ester. Die tiefgrüne Farbe des sogenannten β-Esters ist auf eine äußerst hartnäckig anhaftende Verunreinigung durch minimale Mengen eines blauen Nebenproduktes zurückzuführen, das zwar isoliert und charakterisiert, aber wegen Materialmangels nicht analysiert werden konnte.

Die angebliche Bildung eines Pyrazolons aus dem β-Ester ist auf eine Verunreinigung desselben mit Succinylobernsteinsäureester zurückzuführen, da das betreffende Pyrazolon mit dem aus Succinylobernsteinsäurester gebildeten Produkt indentifiziert werden konnte und aus reinen Präparaten überhaupt nicht entsteht. Auch die angeblich verschiedene Eisenchloridreaktion des β-Esters ist durch diese Verunreinigung bedingt.

Endlich ist seine angebliche Indifferenz gegen Acetylchlorid tatsächlich nicht vorhanden; vielmehr liefert auch der sogenannte β-Ester ebenso leicht ein Acetylderivat wie der α-Ester und zwar ein mit dem des letzteren identisches Derivat. Somit ist der sogenannte β-Chinonhydroester aus der Reihe der chemischen Individuen zu streichen.

Einer besonders eingehenden Untersuchung wurden hierauf die Salze unterzogen, die aus dem Chinonhydro- bezw. Hydrochinondikarbonsäureester $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ sowie aus dessen Dichlorderivat[1]) $C_6H_2O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ und dessen Oxydationsprodukt, dem Dioxychinondikarbonsäureester[2]) $C_6H_2O_4(COOC_2H_5)_2$ entstehen, namentlich in bezug auf ihre Körperfarbe.

---

[1]) Hantzsch und Zeckendorf, Berl. Ber. 20, 1310.

[2]) Hantzsch und Loewy, Berl. Ber. 19, 27.

Denn die Literaturangaben über diese Salze waren nicht nur bisweilen widersprechend, sondern deuteten auch darauf hin, daß deren stark wechselnde Farbe von der Natur des Metalls abhängig sein und in Zusammenhang mit konstitutiven Veränderungen gebracht werden könnte.

Die von mir erhaltenen Resultate bestätigen diese Auffassung.

Die Salze aus dem Dichlorester $C_6H_2O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ zeigen die auffallendsten Erscheinungen, wie auch dieser Ester selbst bekanntlich in zwei besonders deutlich geschiedenen und erkennbaren Modifikationen auftritt. Der feste Ester ist farblos und löst sich auch unter Bildung eines isolierbaren Alkoholates[1]) farblos in Alkohol, ist somit echter Dichlorhydrochinondikarbonsäureester; aber geschmolzen und in indifferenten Medien wie Benzol und Chloroform gelöst, also im flüssigen Zustande, ist der Ester intensiv grüngelb. Also besteht nach Hantzsch und Herrmann

Dichlorhydrochinonester		Dichlorchinonhydroester
$C_6Cl_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$	$\rightleftarrows$	$C_6Cl_2O_2(COOC_2H_5)_2H_2$
farblos (fest)		farbig (flüssig)

Meine Versuche haben ergeben: während der Benzoltypus des Dichloresters in Form des im festen, flüssigen und gelösten Zustande farblosen Acetylderivats $C_6Cl_2(OCOCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$, stabilisiert wird, sind die Jonen aus dem Ester, d. h. die Lösungen des Esters in beliebigen wasserlöslichen Basen intensiv gelbgrün.

Die bisher bekannten Salze aus dem Dichlorester sind auch in fester Form gelbgrün und daher in dieser farbigen Form nicht echte Benzolderivate von der Struktur $C_6(OMe)_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$, sondern „Pseudobenzolderivate". Allein sehr bemerkenswert ist, daß die Körperfarbe bei vielen Salzen mit farblosen Kationen variirt und vor allem, daß die Körperfarbe der sauren Salze sehr stark von der Natur des Kations abhängt und bei gewissen Salzen überhaupt völlig verschwindet.

---

[1]) Hantzsch und Herrmann, Berl. Ber. 21, 1758.

Intensiv gelb sind die neutralen Salze $C_6Cl_2O_2(COOC_2H_5)_2Me_2$; die leichter erhältlichen sauren Salze $C_6Cl_2O_2(COOC_2H_5)_2HMe$ sind aber weniger intensiv gelb und bisweilen sogar farblos. Dies zeigt die Übersicht über die sauren Salze:

I. Gelb — Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Ammonium- und Monomethylamin-Salze.

II. Schwachgelb — Piperidin- und Dimethylamin-Salze.

III. Farblos — (auch in deutlich kristallinischer Form) Trimethylamin-, Triäthylamin- und Tripropylamin-Salze, also die Salze der tertiären Amine, obgleich deren wässrige Lösungen, wie zu erwarten, auch deutlich gelb sind.

Bemerkenswert ist endlich, daß feste Salze der quaternären Ammoniumhydrate nicht darzustellen sind, also nicht zu existieren scheinen, da in allen Fällen nur harzige Zersetzungsprodukte erhalten wurden. Der dichlorierte Ester gibt auch mit Ammoniakgas in indifferenten Medien ein Ammoniumsalz bei mittleren sowie bei niedrigen Temperaturen.

Salze aus Chinonhydro-/Hydrochinon- dikarbonsäureester.

Diese Salze zeigen schon nach Herrmann[1]) ähnliche, obgleich nicht so ausgesprochene Unterschiede der Körperfarbe. Danach ist Natrium- und Kaliumsalz zinnoberrot, Calciumsalz hellrot, Bariumsalz orange und Magnesiumsalz zitrongelb, während bekanntlich das Acetylderivat[2]) des Esters farblos ist.

Bemerkenswert ist, daß der chlorfreie Ester in festem und gelöstem Zustand mit trocknem Ammoniak und auch mit flüssigen, wasserfreien Aminen nicht reagiert, im Gegensatz zum Dichlorester.

---

[1]) loc. cit.

[2]) Wedel, Ann. d. Chemie 219, 83.

Salze aus Chinonhydro-/Hydrochinon- dikarbonsäure.

Daß die freie Säure in zwei Formen besteht, ist seit ihrer Entdeckung durch Herrmann bekannt. Die zwei Moleküle Wasser enthaltende Form ist farblos und damit wie das farblose Acetylderivat ein Derivat (Hydrat) der echten Hydrochinondikarbonsäure; die farbige, wasserfreie Form ist oder enthält die Chinonhydrodikarbonsäure.

Nach Herrmann sind die neutralen Salze des Natriums und Calciums im wasserhaltigen Zustand deutlich gelb; die des Kaliums, Natriums, Bariums und Silbers in wasserfreiem Zustand nur schwach gelb, und das Zinksalz fast farblos. Die sauren Salze von Kalium, Natrium und Barium sind lebhaft gelb.

Nach Roemwolt sollen aber die neutralen Salze von Natrium, Calcium, Barium, Silber und Ammoniak farblos, ebenso auch die neutrale Lösung dieser Salze farblos sein.

Die Nachprüfung dieser voneinander etwas divergierenden Angaben ergab folgendes:

Neutrale Salze — $C_6H_4O_2(COOMe)_2$

schwach, aber deutlich gelb sind die Salze von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Thallium, Calcium und Piperidin,

fast farblos sind die Salze von Ammoniak, Mono-, Di- und Trimethylamin, Triäthylamin und Tripropylamin;

Saure Salze — $C_6H_4O_2(COOMe)(COOH)$

sämtlich deutlich gelb; genauer untersucht wurden die Kalium-, Rubidium-, Caesium- und Piperidin-Salze.

Die wässrigen Lösungen aller dieser Salze sind nicht völlig farblos, sondern ganz schwach gelb.

Salze aus Dioxychinondikarbonsäureester.

Die Salze dieses Esters $C_6H_2O_4(COOC_2H_5)_2$ sind natürlich, wie der Ester und sein Acetylderivat, als echte Chinonderivate.

die sich überhaupt nicht in Hydrochinonderivate umlagern können und nicht in verschiedenen Modifikationen bestehen, stets farbig.

Eine Abnormität anderer Art zeigt sich aber auch hier, und zwar wieder bei den Salzen der tertiären Amine und des Tetraalkylammoniums.

Rein gelb sind unter allen Umständen die neutralen und sauren Salze unter allen Bedingungen, also auch die des Ammoniaks, Mono- und Dimethylamins, Tetrapropylammoniums, Anilins und Piperidins.

Gelb sind auch die Salze der Trialkylamine, also von Trimethylamin, Tripropylamin, Pyridin, Dimethylanilin und Tetramethylammonium, sobald sie aus Wasser, Alkohol oder ätherische Lösung kristallisieren. Dagegen bilden die Salze der Trialkylamine (Trimethylamin und Tripropylamin) in Chloroform oder Benzol orange bis rote Lösungen, deren Farbe der direkt zu erhaltenden Lösung des Dioxyesters in Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin gleicht; sie scheiden sich aus diesen roten Lösungen auch mit ebensolcher Farbe, zugleich aber mit einem Gehalt an Kristallchloroform bezw. Kristallbenzol aus, und geben unter Verwitterung wieder die ursprünglichen gelben Salze.

Diskussion der Resultate.

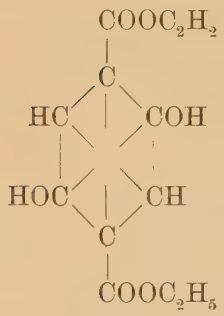
Die zuletzt erwähnten Erscheinungen bieten ein neues, sehr deutliches Beispiel dafür, daß die Veränderung der Farbe der Lösungen eines Salzes oder überhaupt eines Stoffes durch eine Verbindung zwischen dem Salz oder dem Stoff mit dem Lösungsmittel verursacht wird. Denn die an sich gelben Salze werden rot infolge ihrer Verbindung mit Benzol, — und deshalb sind auch in der roten Benzollösung die Salze als Benzolverbindungen vorhanden.

Aber auch die verschiedene Farbe der Salze mit farblosen Kationen wird eine ähnliche Ursache haben; sie wird auf konstitutiver Verschiedenheit, d. i. auf einer verschiedenen Stellung

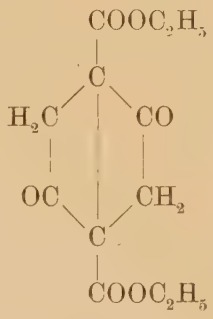
der Metallatome beruhen, so wie die von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels abhängige Farbe der verschiedenen Modifikationen der Ester auf einer verschiedenen Stellung oder auf einem Bindungswechsel der beweglichen, durch Metalle substituierbaren Wasserstoffatome beruht.

Die Konstitution der farblosen Salze ist natürlich eindeutig; sie sind gleich den unter gewissen Bedingungen existierenden farblosen Modifikationen der freien Ester und ihren stets farblosen Acetylkörpern echte Benzolderivate, also speziell Salze von Hydrochinonderivaten.

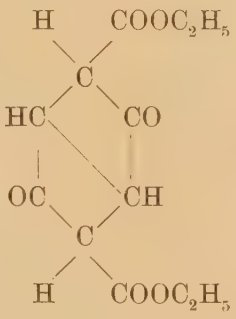
Die farbigen Salze sind gleich den farbigen Modifikationen Pseudobenzolderivate und jedenfalls Chinonhydro-derivate. Ihre Konstitution ist mehrdeutig: Hantzsch und Herrmann[1]) haben schon vor 17 Jahren für die Modifikation der freien Ester $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ folgende Strukturformeln aufgestellt, die sich aus der farblosen Hydrochinonform durch symmetrische Verschiebung von Wasserstoffatomen ableiten lassen.



1.



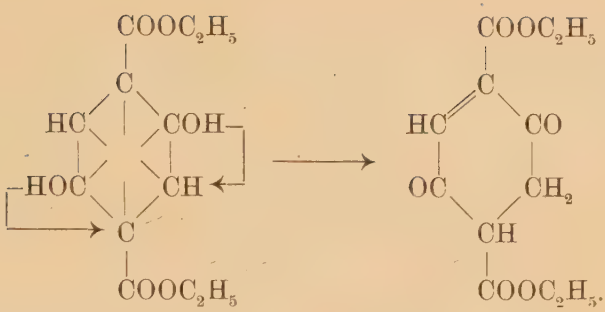
1a.



1b.

Die Zahl dieser Strukturformeln würde sich noch vermehren, wenn man die Annahme machen würde, daß die beiden beweglichen Wasserstoffatome unsymmetrisch wandern, so daß statt der bisher noch nie sicher nachgewiesenen chinoiden Benzolderivate mit Parabindung vielmehr solche mit gewöhnlicher Doppelbindung in Orthostellung entstehen würden: z. B.

[1]) Berl. Ber. 20, 2801.



Ganz ähnliches gilt natürlich auch für die Salze und die Jonen der dem eben besprochenen Ester zugehörigen Säure $C_6H_4O_2(COOH)_2$ sowie für den dichlorierten Ester $C_6H_2O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ und die dichlorierte Säure $C_6H_2O_2Cl_2$-$(COOH)_2$. Denn diese Salze existieren ebenfalls in farbigen und farblosen Formen, gleich ihren Muttersubstanzen.

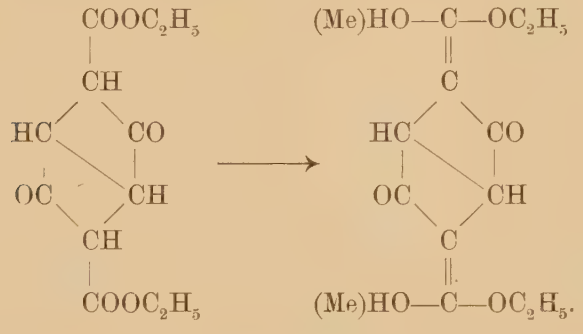
Aus diesen Tatsachen ist aber ein wichtiger Schluß zu ziehen. Man sollte nämlich erwarten, daß von den zwei Modifikationen der Ester nur die farblose Hydrochinon-Form direkt salzbildend wäre, daß also nur farblose Salze $C_6H_2(OMe)_2(COOC_2H_5)_2$ vom Hydrochinontypus erzeugt werden würden. Wenn aber für die Estersalze mit farblosen Kationen ähnliches gilt wie für die freien Ester, wenn also farblose und farbige Salze (je nach der Natur des Kations) bestehen und sogar deren Mehrzahl farbig ist, so folgt daraus, daß auch die farbigen sogen. Chinonhydroderivate nicht Pseudosäuren, sondern echte Säuren sind. Die bisher von Hantzsch und Herrmann vorgeschlagenen, oben angeführten Strukturformeln für diese farbigen Modifikationen sind aber sämtlich Formeln von Pseudosäuren, da sie ausnahmslos keine durch Metalle vertretbare, sondern nur an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome enthalten.

Diese Formeln müssen also sämtlich aufgegeben und durch eine solche ersetzt werden, die gleich der des echten Hydrochinondikarbonsäureesters zwei Hydroxylgruppen enthält.

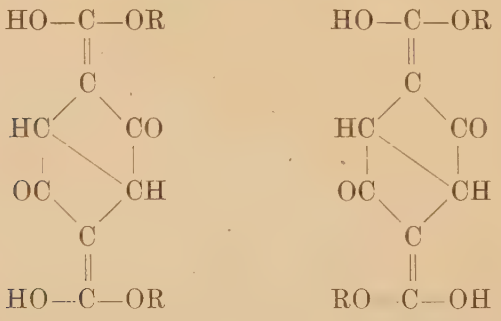
Da diese Formel zugleich eine chinoide sein muß, so genügt von allen möglichen Formeln nur eine einzige diesen

Anforderungen; nämlich die folgende, die sich aus der obigen Chinonhydroformel (1b) durch nochmalige Wanderung der Wasserstoffatome an die Karbaethoxylgruppen ableitet und eine direkte Substitution von Wasserstoff durch Metall ermöglicht.

(1b)



Die Körperfarbe der farbigen Salze und damit wohl auch der farbigen Modifikationen der freien Ester und Säuren muß also auf diesen neuen Chinoidentypus zurückgeführt werden. Von diesen Verbindungen wären Cis- und Trans-Formen denkbar.

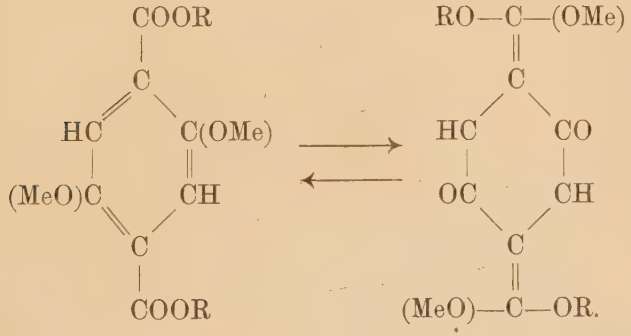


Primär werden wohl aus den Hydrochinondikarbonsäureestern die Trans-Formen entstehen, da die von den Gruppen (C—OH) zu den (COOH)-Gruppen wandernden Wasserstoffatome sich in Nachbarstellung zu den ersteren, nunmehr zu Karboxylen gewordenen Gruppen festsetzen werden: somit sind die bisher bekannten Salze wohl Transderivate.

Ob die von O. Lehmann[1]) beobachtete, aber nicht näher untersuchte zweite und zwar labile Modifikation des farbigen Chinonhydrodikarbonsäureesters das Cis-Isomere der gewöhnlichen Trans-Form ist, muß dahingestellt bleiben.

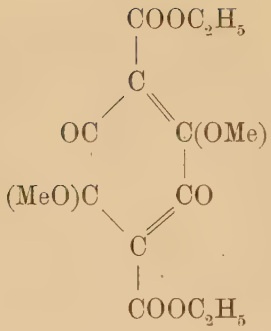
Die Konstitution der Salze kann aber nicht einfach entweder die von Hydrochinonderivaten oder von Chinonhydroderivaten sein; denn wenn dem so wäre, müßten zwei scharf gesonderte Salzreihen, farblose und farbige, und zwar letztere wohl von gleicher Farbintensität, bestehen.

Tatsächlich existieren nun zwar völlig farblose Salze, also echte Hydrochinonsalze; aber die farbigen Salze stellen eine von den farblosen Salzen durch allmähliche Vertiefung des Farbentons fortlaufend sich entfernende Reihe dar. Man wird deshalb, ganz ähnlich wie für gewisse farbige tautomere Wasserstoffverbindungen, deren Farbintensität sich mit der Natur des Lösungsmittels oder der Temperatur ändert, anzunehmen haben, daß die Salze, die aus ein und derselben Wasserstoffverbindung bei Ersatz der sauren Wasserstoffatome durch farblose Kationen hervorgehen, im allgemeinen Gleichgewichte bezw. feste Lösungen von farblosen und farbigen Formen darstellen; im speziellen Falle also von farblosen Hydrochinonsalzen und farbigen Chinonhydrosalzen, die sich je nach der Natur des Kations verschieben.

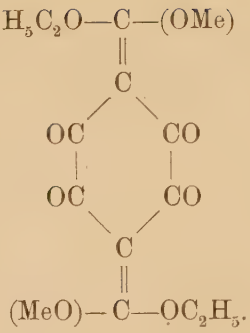


Für die Salze aus Dioxychinondikarbonsäureester sind natürlich dieselben zwei Typen möglich:

[1]) Zeitschr. f. Kristallogr. 10, 3.



(1).



(2).

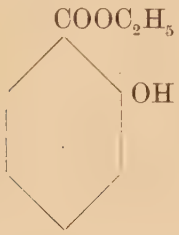
Beide Formen sind hier aber chinoid, und so sind auch alle Salze, gleich wie das Acetylderivat[1]) farbig und zwar gelb. Da das Acetylderivat von eindeutiger Konstitution $C_6O_2(OCOCH_3)_2(COOR)_2$ gelb ist, so scheinen die Salze ebenfalls dieser Form $C_6O_2(OMe)_2(COOR)_2$ zu entsprechen; es ist jedoch darauf aufmerksam zu machen, daß alle Alkalisalze aus echten 2-5-Dioxychinonen, z. B. 2-5-Dioxybenzochinon, Dioxythymochinon, Rhodizonsäure, Chloranilsäure usw. nicht gelb, sondern violett sind, sodaß die gelbe Farbe der Salze aus Dioxychinonester vielleicht eher auf deren Zusammensetzung nach Formel (2) hindeutet.

Die Frage, warum das Kation die Konstitution der Salze so stark beeinflußt, kann zur Zeit noch nicht beantwortet werden. Doch kann man vermittels der allerdings etwas vagen Vorstellungen über sterische Hinderung sich etwa folgende Anschauung bilden. Es ist eine noch nicht genügend bekannte, aber durch verschiedene, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen bestätigte Tatsache, daß gegen die Erwartung gerade sogenannte negative Gruppen in Orthostellung zum Phenolhydroxyl die saure Natur dieser Phenole außerordentlich stark herabmindern, also die Substituierbarkeit des Hydroxylwasserstoffes durch Metalle hemmen.

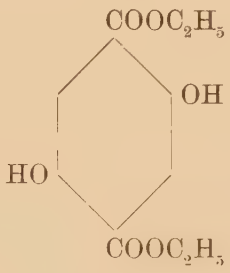
Dies zeigt sich z. B. beim Salicylsäureäther (Formel I); noch mehr aber bei der Muttersubstanz der hier behandelten

[1]) M. Böniger, Berl. Ber. 22, 1287.

Ester, beim Dioxyterephtalsäureester oder Hydrochinondikarbonsäureester (Formel II), der gewissermaßen als ein verdoppelter Salicylsäureäther erscheint.



I.



II.

Diese beiden Ester, von denen doch mindestens der erstere ein unzweifelhaftes Phenolderivat ist, reagieren mit trockenem Ammoniak nicht, bilden also überhaupt keine Ammoniumsalze.

Wegen dieser Reaktionshemmung, die natürlich auch noch nicht erklärt werden kann, wird aber die Salzbildung unter gewissen Bedingungen an eine andere Stelle des Moleküls, und zwar an die Gruppe ($—COOC_2H_5$) verlegt werden, indem sie durch Verschiebung des Hydroxylwasserstoffs zu

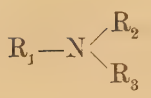
$$\left(= C\begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right)$$

und damit sauer wird.

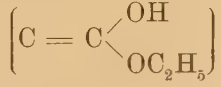
Beide Formen, die Phenolform und die Chinoidform, werden somit, da beide salzbildend sind, in einem durch die Natur des Kations bedingten festen Gleichgewichte Salze bilden, in welchen mit Überwiegen der chinoiden Salze auch die Intensität der gelben Farbe steigt.

So ist auch eine an den Alkalisalzen aus Hydrochinondikarbonsäure beobachtete Steigung der Farbintensität beim Erhitzen im festen Zustand wohl auf eine Zunahme des chinoiden Anteils bei steigender Temperatur zurückzuführen.

Gewisse Kationen, und zwar gerade die besonders „sperrigen“ tertiären Amine



dürften nun nicht Platz genug an der an sich schon abnormen Gruppe



finden und deshalb die farblosen Phenolsalze erzeugen.

Aber auch die farblosen Salze der tertiären Amine lösen sich in Wasser mit schwach gelber Farbe, wie denn überhaupt alle, auch die in fester Form verschiedenen intensiv gelben Salze wässrige Lösungen von derselben Intensität erzeugen. Somit besteht in der Lösung ein von der Natur der Kationen unabhängiges Gleichgewicht zwischen (viel) farblosen Jonen vom Phenoltypus und (wenig) farbigen Jonen vom Chinontypus.

Experimenteller Teil.

Nachweis der Nichtexistenz von isomeren Chinonhydrodikarbonsäureestern.

Der gewöhnliche Chinonhydrodikarbonsäureester, nach Herrmanns Vorschrift aus Succinylobernsteinsäureester durch Behandlung mit Brom in alkoholischer Suspension dargestellt, bildet in reinem Zustande blaßgelbe Nadeln vom Smp. 133,5°, deren Lösung intensiv hellblau fluoresziert. Alle Versuche den Ester zu entfärben waren erfolglos.

Später fand nun Roemwolt, daß sich als Zwischenprodukt der Reaktion von Brom auf Succinylobernsteinsäureester ein farbloses Bromadditionsprodukt des Succinyloesters isolieren läßt. Aus diesem soll nach seiner Angabe durch Behandlung mit trockenem Ammoniakgas in Chloroformlösung in der Kälte ein zweiter isomerer β-Chinonhydrodikarbonsäureester entstehen, der zwar ebenfalls bei 133,5° schmelzen, sich aber vom gewöhnlichen α-Ester zunächst schon äußerlich durch seine tiefgrüne Farbe und seine rötliche Färbung mit Eisenchlorid und chemisch durch seine Ketonreaktionen unterscheiden soll.

Bei Nachprüfung dieser Versuche wurde in der Tat ein Produkt von den erwähnten Eigenschaften gewonnen, dessen Farbe sich auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol nicht veränderte.

Sehr auffallend war jedoch bereits die Indentität der Schmelzpunkte von α- und β-Ester, da bekanntlich bei Isomeren bisher stets verschiedene Schmelzpunkte beobachtet worden sind.

Die folgenden Beobachtungen liefern nun den Nachweis, daß der sogenannte β-Ester nur ein durch ein intensiv blaues

Nebenprodukt und außerdem durch Succinylobernsteinsäureester verunreinigter gewöhnlicher Chinonhydroester ist.

Nach Roemwolt soll der sogenannte β-Ester kein Acetylderivat bilden und sich dadurch sehr gut von dem α-Ester unterscheiden lassen. Dies ist aber ein offenbarer Irrtum, denn bei etwa einstündigem Kochen des β-Esters mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler wurde, allerdings nicht so glatt und quantitativ wie aus dem α-Ester, das bekannte farblose Diacetat $C_6H_2(OC_2H_3O)_2(COOC_2H_5)_2$ erhalten. Dasselbe besitzt, wenn aus β-Ester gewonnen, zuerst immer eine rötliche Farbe,die sich aber beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Tierkohle leicht verliert und das völlig farblose Diacetat vom Smp. 157° liefert.

Die rötliche Farbe des aus dem β-Ester gewonnenen Diacetats ist auf den später zu erwähnenden blauen Körper zurückzuführen, der den sogenannten β-Ester grün färbt und der sich in Säuren, auch in Essigsäure, mit roter Farbe auflöst.

Den grünen Ester von dieser hartnäckigen Verunreinigung zu befreien und vollkommen rein zu erhalten, gelingt allerdings nicht durch bloßes Umkristallisieren aus Alkohol, da die grüne Farbe selbst nach zwölfmaligem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel kaum lichter wird.

Wohl aber geschieht dies, wenn man die alkoholische Lösung mit Tierkohle kocht; nach vier- oder fünfmaliger Wiederholung dieser Operation kristallisiert der Ester nicht mehr grün, sondern rein gelb. Bei dieser Behandlung verändert sich auch die ursprünglich bräunlichgrüne Eisenchloridfarbreaktion des sogenannten β-Esters; sie wird rein blaugrün, wie sie dem α-Ester zukommt.

Auch ohne Benutzung der Tierkohle wurde der β-Ester durch viermaliges Umkristallisieren aus Benzol in Form hellgelber Nadeln erhalten; ebenso gibt er beim vorsichtigen Sublimieren den gewöhnlichen α-Ester.

Die Wirkung des Phenylhydrazins auf den grünen Ester hat ergeben, daß die von Roemwolt erwähnten Kondensationsprodukte, die nach ihm die Ketonnatur des β-Esters beweisen sollen, nur aus unreinem Ester erhalten werden und auf eine

Verunreinigung mit unverändertem Succinylobernsteinsäureester zurückzuführen sind.

Dies zeigt sich aus folgendem. Der nur einmal umkristallisierte grüne β-Ester gab zufolge sehr oft wiederholter Versuche mit Proben von verschiedener Herkunft wechselnde, stets aber nur geringe, manchmal sogar gar keine Reaktionsprodukte beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin; die Hauptmenge des Esters blieb unverändert und konnte in Form schöner grüner Kristalle wieder gewonnen werden.

Der gelbe Niederschlag zeigte alle Reaktionen, welche Roemwolt als die der Pyrazolonderivate des β-Esters beschrieben hat, während der unveränderte Ester sehr rein zu sein schien. Er schmolz bei 133,5° und löste sich in Alkohol zu einer schön grün, blau fluoreszenden Flüssigkeit, die sich mit Eisenchlorid blaugrün färbte. Dieser Ester gab nun bei nochmaligem Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin keine Spur eines Niederschlags mehr, sondern blieb ganz unverändert.

Anderseits wurden aus einem Ester, der aus rohem Succinylobernsteinsäureesterdibromid durch Behandlung mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung erhalten worden war, durch Phenylhydrazin besonders viel Pyrazolon gewonnen; aber auch hier blieb als Rückstand ein Ester, der mit Phenylhydrazin nicht mehr reagierte.

Was schon hieraus ziemlich sicher folgt, nämlich, daß der grüne, sogenannte β-Ester als solcher überhaupt nicht mit Phenylhydrazin reagiert, sondern nur dann, wenn er durch Succinyloester verunreinigt ist, wurde dadurch zur Gewißheit, daß Roemwolts sogenanntes Pyrazolonderivat des β-Esters identisch ist mit dem zuerst von Knorr[1]) beschriebenen Kondensationsprodukt des Succinylobernsteinsäureesters mit Phenylhydrazin.

Gleich diesem Pyrazolon löst sich das Kondensationsprodukt aus dem sogenannten β-Ester, wie schon Roemwolt fand, mit tiefroter Farbe in Natronlauge; es gibt ferner mit salpetriger Säure quantitativ einen prächtig blauen Farbstoff, der sich in Chloroform und Benzol sehr leicht mit unverändert

[1]) Berl. Ber. 17, 546.

tiefblauer Farbe auflöst. Beim Erhitzen verwandelt es sich genau wie das Kondensationsprodukt des Succinylobernsteinsäureesters ohne zu schmelzen in einen purpurroten Dampf, der sich zu einem blauen Sublimat verdichtet.

Aus der Reihe der Phenylhydrazinderivate des β-Esters, die Roemwolt beschreibt, konnte allerdings das sogenannte Dihydrazon nicht dargestellt werden; obgleich dieses, nach Roemwolt, aus der Chloroformlösung des Esters leicht entstehen soll.

Da aber beim Kochen von gewöhnlichem Chloroform mit Phenylhydrazin sich manchmal salzsaures Phenylhydrazin als schwach gelber kristallinischer Körper ausscheidet, der gegen 220° unter Zersetzung schmilzt, während das angebliche hellgelbe Dihydrazon Roemwolts auch unter Zersetzung bei 220° bis 230° schmolz, so ist letzteres vermutlich nichts anderes als salzsaures Phenylhydrazin gewesen.

Endlich ließ sich aus einem ganz reinen Succinyloesterdibromid ein grüner β-Ester erzeugen, der mit Phenylhydrazin überhaupt nicht reagierte, also frei von unangegriffenem Succinylobernsteinsäureester war.

Nach Roemwolts Bromierungsmethode wird vermutlich der in fester Form angewandte Succinyloester leicht nicht völlig in Dibromid übergeführt, wenn die festen Partikelchen nicht sehr fein sind. Verwendet man aber den Ester in feinster Verteilung, indem man seine alkoholische Lösung durch Wasser ausfällt und durch die erst gewaschene, dann mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Masse bei —15° Bromdampf hindurchsaugt, dann endlich etwas Brom hinzugibt und in einer Kältemischung noch eine halbe Stunde stehen läßt, so erhält man das von Succinyloester ganz freie Dibromid. Nach dem Filtrieren und Waschen liefert dieses abgepreßte Dibromid durch Behandlung mit Ammoniakgas bei —15° in Chloroformlösung, nach dem Verdunsten und Umkristallisieren aus Alkohol ein Produkt mit allen Eigenschaften des gewöhnlichen sogenannten α-Esters. Es war rein gelb, gab eine blaugrüne Eisenchloridreaktion und wurde total in das farblose Acetylderivat vom Smp. 157° übergeführt, reagierte aber gar nicht mit Phenylhydrazin.

Nebenprodukte aus Ammoniak und Succinylobernsteinesterdibromid.

Bei der Darstellung des grünen Esters hinterläßt das Reaktionsprodukt von Ammoniak auf das Dibromid nach der Behandlung mit Wasser und Alkohol nach Roemwolt kleine Mengen eines meist gelben Pulvers, das manchmal auch grün oder sogar blau ist. Sind diese Rückstände gelb, so bestehen sie fast nur aus Diamidochinondikarbonsäureester[1]) und werden aus Eisessig in schönen gelben Kriställchen erhalten, die erst über 270° schmolzen. Dieser Körper sublimierte unzersetzt, löste sich in siedendem Aceton, Benzol, Ligroin, Chloroform, Alkohol und Essigester nur wenig, leicht aber in Pyridin, Amylalkohol und Eisessig, blieb beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder Natriumkarbonatlösung anscheinend ganz unverändert, wurde aber beim Erwärmen mit Natronlauge unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Analyse:

I. 0,1196 g Substanz lieferten 0,229 g CO_2 und 0,0540 g H_2O
II. 0,1542 g Substanz lieferten 12,8 ccm N bei 761 mm und 18°.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6N_2$:	Gefunden:
C = 51,06 %	C = 50,90 %
H = 4,96 %	H = 5,02 %
N = 9,93 %	N = 9,78 %.

Der unter Ammoniakentwicklung gebildete Körper wurde aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt und aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Smp. 152° erhalten; er war identisch mit Dioxychinondikarbonsäureester.[2])

Analyse:

0,0983 g Substanz lieferten 0,1822 g CO_2 und 0,0371 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_8$:	Gefunden:
C = 50,70 %	C = 50,56 %
H = 4,22 %	H = 4,19 %.

[1]) Hantzsch und Zeckendorf, Berl. Ber. 20, 1311.
[2]) Hantzsch und Loewy, Berl. Ber. 19, 27.

Ist der erwähnte Rückstand nicht gelb, sondern grün oder blau, so enthält er ein zweites eigenartiges Nebenprodukt, nämlich eine blaue Substanz, die in noch viel kleinerer Menge entsteht; sie haftet dem Chinonhydroester und dem Diamidochinonester sehr fest an und verursacht die intensiv grüne Farbe des nach dieser Methode entstehenden sogenannten β-Esters.

Aus diesen grünen und blauen Rückständen ließ sich die blaue Substanz folgendermaßen isolieren. Die aus sehr vielen Operationen erhaltenen Rückstände wurden mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, wobei der blaue Farbstoff mit tief roter Farbe in Lösung ging und ziemlich viel Diamidochinonester zurückließ. Die filtrierte Salzsäurelösung wurde durch Wasser entfärbt und setzte tiefblaue Flocken ab. Sie enthält kein Chlor; durch Kochen mit Natronlauge wird sie unter Ammoniakentwicklung und mit roter Farbe gelöst.

Diese blaue Substanz ist in kaltem Alkohol und Ligroin fast gar nicht, beim Kochen nur schwer löslich. Etwas leichter wird sie von kaltem Amylalkohol, Benzol, Aceton und Pyridin aufgenommen, und zwar in allen diesen Fällen mit blauer Farbe und primär ohne Veränderung, da beim raschen Abdampfen des Lösungsmittels die ursprügliche blaue Verbindung, aber stets nur amorph, wieder erhalten wird. Von kaltem Eisessig wird sie gar nicht, beim Sieden aber zu einer roten Flüssigkeit gelöst, die tiefblau fluoresziert.

Die Lösungen in den oben erwähnten Medien verlieren aber beim Stehen an der Luft, wohl infolge von Oxydation, allmählich ihre blaue Farbe, und zwar werden die Lösungen in Chloroform, Benzol und Aceton gelb und hinterlassen einen gelben Rückstand; die in Pyridin und Amylalkohol werden rot und hinterlassen einen roten Rückstand, der bei vorsichtigem Abdunsten sogar kristallinisch wird und sich nun auffallender Weise mit roter Farbe auch in Wasser löst. Daß es sich hier nur um ein Oxydationsprodukt handelt, wird dadurch wahrscheinlich, daß sich aus dieser roten Lösung durch Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub und Essigsäure, der ursprüngliche blaue unlösliche Körper wieder ausscheidet, der alsdann vom Chloroform auch wieder mit blauer Farbe gelöst wird.

Daß der grüne β-Ester nichts anderes ist als ein von Spuren dieses blauen Körpers begleiteter gelber Chinonhydrodikarbonsäureester, zeigt sich erstens dadurch, daß die grüne Chloroformlösung des Esters beim Stehen auch heller wird und einen gelben Rückstand liefert, der nach Behandlung mit Zink und Essigsäure wieder die ursprüngliche Farbe (hier natürlich die grüne Mischfarbe) zurückbildet; zweitens dadurch, daß die konzentrierte Chloroformlösung des grünen Esters durch Schütteln mit heißer konzentrierter Salzsäure eine gelbe, die Salzsäure aber eine rötliche Farbe annahm, indem sie den blauen Körper löste. Denn diese abgetrennte Salzsäure gab, mit Wasser verdünnt, beim Ausschütteln mit Chloroform die charakteristische blaue Lösung. Schließlich wurde auch umgekehrt gezeigt, daß der reingelbe Chinonhydrodikarbonsäureester durch Zusatz von Spuren des blauen Körpers die grüne Farbe und sämtliche sonstige Eigenschaften des sogenannten β-Esters annimmt.

Leider tritt dieser merkwürdige blaue Körper unter allen Umständen in so geringer Menge auf, daß er nicht genauer untersucht und nicht einmal analysiert werden konnte. Auch alle Versuche, ihn aus dem Succinylobernsteinesterdibromid unter anderen Bedingungen in reichlicherer Menge zu erhalten, waren erfolglos. Es darf deshalb nur vermutet werden, daß die blaue Substanz ebenfalls ein Amidoderivat, vielleicht sogar ein Amidochinonderivat ist.

Salze der $\left.\begin{matrix}\text{Hydrochinon-}\\ \text{Chinonhydro-}\end{matrix}\right\}$dikarbonsäure.

Obgleich bei niedriger Temperatur bekanntlich die farblose Hydrochinondikarbonsäure wenigstens als Hydrat existiert, bestehen nur wenige dieser Modifikation entsprechende farblose Salze.

Nach Roemwolt sollen zwar die neutralen Alkalisalze im wasserfreien, festen Zustande und auch in wässriger Lösung farblos sein, so daß sich auch die wasserhaltigen neutralen,

festen Salze trotz ihrer gelben Farbe farblos auflösen würden. Doch ist dies nicht ganz richtig; denn alle Alkalisalze, seien sie neutral oder sauer, wasserfrei oder wasserhaltig, sind in freiem Zustande und ebenfalls in wässriger Lösung zwar schwach, aber doch deutlich gelb.

Neutrale Salze.

Alle diese Salze sind schwach gelb, ihre wässrigen Lösungen reagieren ganz neutral. Sie werden beim Erwärmen in festem Zustande sowie in wässriger Lösung etwas intensiver gelb und nehmen bei der Abkühlung wieder den ursprünglichen hellgelben Ton an.

Als gemeinsame Darstellungsmethode dieser Salze mag die folgende für das noch nicht dargestellte Lithiumsalz erwähnt werden.

Lithiumsalz.

Eine absolut alkoholische Lösung von Chinonhydrodikarbonsäure wurde mit einer alkoholischen Lithiumhydratlösung vorsichtig neutralisiert, und dann das Salz durch Zusatz von etwas Äther als gelber, kristallinischer Niederschlag gefällt, der sich aus Wasser sehr gut umkristallisieren ließ, und auch nach Kochen seiner Lösung mit Tierkohle wieder in Form strohgelber und mit gelber Farbe löslicher Nadeln kristallisierte.

Natriumsalz.

Auf diese Weise erhalten ist das Natriumsalz ebenfalls auch nach dem wiederholten Kochen mit Tierkohle stets hellgelb.

Kaliumsalz.

Nach der Methode von Herrmann wurde Chinonhydrodikarbonsäure in verdünnter Kalilauge aufgelöst, stehen gelassen und mittels einer sehr konzentrierten Kaliumkarbonatlösung in wasserfreien, schwach gelben Kriställchen gefällt. Dieses Salz kristallisiert nach Kochen seiner wässrigen Lösung mit Tierkohle aus der immer schwachgelb bleibenden Lösung in glänzenden strohgelben Nadeln aus.

Rubidium- und Caesiumsalz.

Sie wurden wie das Lithiumsalz erhalten und gereinigt; aus ihren wässrigen Lösungen lassen sie sich gut umkristallisieren, sie bleiben stets hellgelb.

Thalliumsalz.

Dieses Salz scheidet sich aus der konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes durch Zusatz von Thalliumsulfatlösung nach einigen Sekunden in hellgelben Kriställchen ab, die auch nach Kochen der wässrigen Lösung mit Tierkohle hellgelb bleiben.

Calciumsalz.

Nach Roemwolts Angabe bildet dieses Salz farblose Kristalle, die nach kurzer Zeit gelb und bei 105° wasserfrei und zugleich farblos werden. Auch beim Erwärmen unter Wasser sollen die gelben Nadeln farblos werden und farblos in Lösung gehen. Man erhält nun in der Tat bei Zusatz von sehr wenig Chlorcalciumlösung zur Lösung des Alkalisalzes zuerst einen flockigen Niederschlag, der wegen seiner feinen Verteilung fast farblos erscheint, aber in großer Menge doch hellgelb ist, und nach kurzer Zeit kristallinisch und damit sogar zitronengelb wird. Dieses gelbe Salz verliert 5 Mol. Wasser bei 105° und wird dadurch zwar bedeutend heller, aber nicht farblos; es behält auch unter siedendem Toluol sowie unter siedendem Eisessig seine hellgelbe Farbe unverändert. In Wasser löst es sich mit hellgelber Farbe auf; es konnte also ein farbloses Salz niemals erhalten werden.

Piperidinsalz.

Aus einer ätherischen Lösung der Säure erhält man durch Zusatz von Piperidin einen scheinbar farblosen Niederschlag, der nach Waschen mit Äther und Trocknen sich mit gelber Farbe und ganz neutraler Reaktion in Wasser löst. Dieses Salz löst sich auch sehr leicht in heißem, absoluten Alkohol mit gelber Farbe und kristallisiert beim Abkühlen in schönen, durchsichtigen, hellgelben Tafeln.

Analyse.

0,1010 g entspricht 5,57 ccm $^{n}/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet für $C_8H_6O_6 \cdot 2\,C_5H_{11}N$:	Gefunden:
46,20 % Piperidin.	46,87 % Piperidin.

Fast farblos sind die Salze aus Ammoniak, Mono-, Di- und Trimethylamin, sowie Triäthylamin und Tripropylamin, die alle aus der ätherischen Lösung der Säure beim Durchleiten bezw. Zufügen der trockenen Amine in fast farblosem Zustande sofort niedergeschlagen werden.

Analyse des neutralen Ammoniumsalzes.

0,1736 g Substanz entsprach 14,90 ccm $^{n}/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet für $C_8H_{12}O_6N_2$:	Gefunden:
14,65 % Ammoniak.	14,57 % Ammoniak.

Saure Salze.

Diese Salze sind alle bedeutend dunkler gelb und lösen sich in Wasser mit gelber Farbe und saurer Reaktion auf, aber viel schwerer als die neutralen Salze.

Kaliumsalz.

Auf Zusatz von Essigsäure zu einer nicht zu sehr verdünnten wässrigen Lösung des neutralen Salzes entsteht das saure Salz als ein tiefgelber kristallinischer Niederschlag, der sich schwer in Wasser und zwar mit gelber Farbe auflöst.

Rubidium- und Caesiumsalz.

Die alkoholische Lösung der Chinonhydrodikarbonsäure wird mit der alkoholischen Lösung der Hydroxyde neutralisiert und nachher die gleiche Menge Chinonhydrosäure hinzugegeben; durch Verdünnung mit Äther werden dann die gelben Salze niedergeschlagen. Sie konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser sehr gut gereinigt und durch Kochen mit Tierkohle in reinem Zustand erhalten werden.

Piperidinsalz.

Dieses Salz entsteht beim Erhitzen des neutralen Salzes auf 140°; es ist tiefer gelb und in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz.

Analyse.

I. 0,1568 g verlieren bei 140° 0,0368 g.

Berechnet:	Gefunden:
$C_8H_6O_6 \cdot 2\,C_5H_{10}N$ verliert $C_5H_{11}N$	
23,10 % Piperidin.	23,46 % Piperidin.

II. 0,1020 g saures Salz entsprechen 3,74 ccm $^n/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet für $C_8H_6O_6 \cdot C_5H_{11}N$:	Gefunden:
30,60 % Piperidin.	31,16 % Piperidin.

Dichlorhydrochinon-\ Dichlorchinonhydro-/ dikarbonsäureester.

Dieser Körper $C_6H_2O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ wurde durch Reduktion des Dichlorchinondikarbonsäureesters $C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ nach Hantzsch und Zeckendorf dargestellt und in schönen farblosen, bei 123° schmelzenden Kristallen erhalten, die in fast allen Lösungsmitteln sowie in geschmolzenem Zustande gelb sind. Er bildet somit ein besonders charakteristisches Beispiel für ein mit der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels verschiebbares Gleichgewicht.

$$C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2H_2 \rightleftarrows C_6(OH)_2Cl_2(COOC_2H_5)_2.$$

Diacetat $C_6(OC_2H_3O)_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$.

Das bisher noch nicht dargestellte Diacetat ist dagegen, wie zu erwarten, unter allen Umständen farblos. Man erhitzt den Ester mit Essigsäureanhydrid, kocht dann nach Zusatz von Wasser, bis das überschüssige Anhydrid zersetzt ist, und erhält beim Abkühlen das farblose Acetylderivat, das aus Alkohol umkristallisiert bei 183° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt.

Dichlorhydrochinonester löst sich übrigens zwar schwierig, aber doch merklich mit schwach gelber Farbe in heißem Wasser auf, kristallisiert aber auch aus dieser Lösung in ganz farblosen Nadeln.

Die Lösung reagiert deutlich sauer und läßt sich mit Natronlauge gut als zweibasische Säure mit Phenolphtaleïn als Indikator titrieren.

0,1740 g Ester entsprach 11,10 ccm $^{n}/_{10}$NaOH.

Berechnet für:	Gefunden:
2 At. Na auf 1 Mol. Ester = 14,24 % Na	14,66 % Na.

Salze aus Dichlorhydrochinonester.

Neutrale Salze.

Natriumsalz.

Beim Zugeben von Natriumalkoholat zu einer alkoholischen Lösung des Esters erhält man zuerst ein hellgelbes anscheinend saures Salz, sodann aber das tiefgelbe neutrale Salz, das nach dem Auswaschen mit Alkohol analysiert wurde.

Analyse:

0,1560 g ergab 0,0612 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6Cl_2Na_2$:	Gefunden:
12,53 % Na	12,71 % Na.

Dieses Salz ist mit gelber Farbe in Wasser löslich und reagiert neutral, konnte aber wegen seiner Zersetzlichkeit nicht umkristallisiert werden.

Kaliumsalz.

Kaliumalkoholat wurde zu einer ätherischen Lösung des Esters gegeben, bis die Lösung gegen feuchtes Lackmuspapier neutral reagierte. Auf diese Weise wurde ein gelbes Salz erhalten, das sich im Wasser mit gelber Farbe und neutraler Reaktion auflöste.

Rubidiumsalz

entsteht analog und besitzt wesentlich dieselben Eigenschaften.

Saure Salze.

Natriumsalz.

Das aus der alkoholischen Lösung des Esters beim Zugeben von Natriumalkoholat zuerst ausfallende hellgelbe Salz besitzt nach Filtrieren und Auswaschen mit Alkohol einen Natriumgehalt, zufolge dessen es als ein saures Salz mit zwei Molekülen Kristallalkohol erscheint.

Analyse:

0,1560 g ergab 0,0612 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_6Cl_2Na + 2\,C_2H_5OH$:	Gefunden:
5,26 % Na	5,10 % Na.

Aus der ätherischen Lösung des Esters wurden entweder durch Durchleiten oder durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak oder Aminen die folgenden sauren Salze dargestellt, die sich auch bei Überschuß der Aminbase nicht in die neutralen Salze verwandelten.

Ammoniumsalz wird so als schwachgelbe Fällung erhalten, deren wässrige Lösung saure Reaktion und schwachgelbe Farbe besitzt.

Analyse:

0,1850 g entsprach 5,22 ccm $^n/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_6NCl_2$:	Gefunden:
5,00 % NH_3	4,80 % NH_3.

Monomethylaminsalz,

auf dieselbe Weise erhalten, ist etwas dunkler gelb als das Ammoniumsalz, verhält sich aber im übrigen wie dieses.

Dimethylaminsalz

ist nur schwachgelb und erscheint in trockenem Zustande fast farblos. In Wasser löst es sich nur schwierig zu einer schwach sauer reagierenden gelben Lösung.

Farblose Salze.

Wie schon erwähnt, sind alle bis jetzt bekannten Salze dieses Esters gelb; in folgendem sind zum erstenmal vollkommen farblose Salze dargestellt, nämlich die von tertiären Aminen.

Trimethylaminsalz.

Aus der ätherischen Lösung des Dichloresters fällt es durch Einleitung von Trimethylamingas als ein farbloses Pulver nieder, das aus Alkohol in deutlichen kleinen Blättern kristallisiert, die ebenfalls absolut farblos sind.

Analyse:

0,3440 g entsprach 8,8 ccm $^{n}/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{21}O_6NCl_2$:	Gefunden:
15,44 % $N(CH_3)_3$	15,10 % $N(CH_3)_3$.

Wie die anderen Aminsalze, verliert es sehr langsam sein Amin und löst sich nur schwierig, aber mit gelber Farbe in Wasser.

Triäthylaminsalz

scheidet sich durch Zusatz von flüssigem Triäthylamin zur ätherischen Lösung des Esters sofort in farblosen Kriställchen aus, die sich sehr wenig mit gelber Farbe in Wasser auflösen.

Analyse:

0,3680 g entsprach 8,75 ccm $^{n}/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{27}O_6NCl_2$:	Gefunden:
23,82 % $N(C_2H_5)_3$	24,01 % $N(C_2H_5)_3$.

n-Tripropylaminsalz

ist hinsichtlich seiner Darstellung und Eigenschaften dem vorigen ganz analog und scheidet sich nach einigen Minuten in besonders schönen, völlig farblosen Blättern aus.

Die Versuche, aus diesen farblosen Salzen auch farblose Alkalisalze zu erhalten, waren erfolglos.

Tetraalkylammoniumsalze

waren unter keinen Umständen isolierbar. Aus der ätherischen Lösung des Esters entstanden nach Zusatz von Tetramethyl-, sowie Tetraäthyl-, Tetrapropyl- und Trimethylphenylammoniumhydrat durch Abdunsten im Exsikkator nur harzige Produkte. Digeriert man das Kaliumsalz unter Alkohol mit Trimethylphenylammoniumjodid oder Tetramethylammoniumjodid, so färbt

sich die alkoholische Lösung sehr rasch dunkel und hinterließ beim Abdampfen des Filtrats im Exsikkator auch nur schmierige Rückstände.

Dioxychinondikarbonsäureester.

Dieser Körper, von Hantzsch und Loewy dargestellt, läßt sich am besten aus Dichlorchinondikarbonsäureester, nach der Methode von Hantzsch und Zeckendorf, erhalten. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man den Dioxychinonester in schwach braungelben Prismen, die bei 152° schmelzen und sich mit schwach rötlichgelber Farbe und deutlich saurer Reaktion in Wasser lösen. Er kann aber trotz der störenden gelben Farbe mit Phenolphthaleïn als Indikator mittels Kalilauge genügend genau als zweibasische Säure titriert werden.

0,0820 g Substanz entsprach 6 ccm $^{n}/_{10}$KOH.

Berechnet für:	Gefunden:
2 At. K. auf 1 Mol. Ester = 27,4 % K.	28,53 %.

Salze des Dioxychinonesters.

Beim Einleiten von Ammoniak und Aminen in die Lösungen des Esters in den meisten Lösungsmitteln tritt zuerst eine vorübergehende rote Färbung auf, die dann der stationären gelben Platz macht. Daß diese rote Farbe auf Bildung von sauren Salzen zurückzuführen ist, zeigt sich dadurch, daß, wenn zu einer alkoholischen Lösung des gelben Salzes eine alkoholische Lösung des freien Esters hinzugefügt wird, die gelbe Lösung wieder rötlich wird. Zu unterscheiden von diesen roten sauren Salzen sind die bereits oben erwähnten roten neutralen Salze der tertiären und quaternären Basen, die aus den gelben neutralen Salzen durch Addition von Benzol usw. hervorgehen.

Ammoniumsalz.

Ammoniakgas fällt aus ätherischer und benzolischer Lösung des Dioxyesters ein und dasselbe gelbe Ammoniumsalz. Das

zuerst gebildete rötliche saure Salz wird bei weiterem Durchleiten von Ammoniak als das gelbe neutrale Salz gefällt. In Wasser löst dieses Salz sich nur wenig auf, die gelbliche Lösung reagiert neutral.

Analyse:

0,1040 g entspricht 6,4 ccm $^{n}/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_8N_2$:	Gefunden:
10,69 % NH_3	10,46 % NH_3.

Monomethylamin- und Dimethylaminsalz

werden in ganz ähnlicher Weise aus ätherischer und benzolischer Lösung des Esters beim Durchleiten dieser Amine von reingelber Farbe erhalten.

Trimethylaminsalz.

A. Gelbes Salz $C_6O_2(COOC_2H_5)_2[OHN(CH_3)_3]_2$.

Die ätherische Lösung des Esters färbt sich beim Einleiten von trockenem Trimethylamin zuerst rötlich, wird beim weiteren Durchleiten von Amin wieder gelb und scheidet ein rein gelbes neutrales Salz aus, das in Wasser mit gelber Farbe und neutraler Reaktion leicht löslich ist.

Analyse:

I. 0,1730 g entsprach 8,4 ccm $^{n}/_{10}H_2SO_4$
II. 0,1515 g „ 7,2 ccm $^{n}/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_8N_3$:	Gefunden:
29,35 % $N(CH_3)_3$	I. 28,67 % $N(CH_3)_3$
	II. 28,04 % $N(CH_3)_3$.

B. Rotes Salz $C_6O_2(COOC_2H_5)_2[OHN(CH_3)_3]_2 + C_6H_6$.

Leitet man Trimethylamin durch die Benzollösung des Esters, so wird die Lösung sofort rot und scheidet schließlich ein rotes Salz kristallinisch aus. Daß die rote Farbe durch 1 Mol. Kristallbenzol hervorgerufen wird, zeigt sich dadurch,

daß das Salz beim Stehen an der Luft oder im Exsikkator unter Benzolverlust langsam und beim Übergießen mit Ligroin oder Äther sofort gelb wird.

Analyse des roten Salzes:

I. 0,2690 g entspricht 11,4 ccm $^n/_{10}H_2SO_4$
II. 0,1836 g „ 7,9 ccm $^n/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{18}H_{30}O_8N_2 + C_6H_6$:	I. 25,01 % $N(CH_3)_3$
24,59 % $N(CH_3)_3$	II. 25,39 % $N(CH_3)_3$.

In Wasser sowie in Alkohol löst sich dieses rote Salz zu einer gelb gefärbten, neutral reagierenden Lösung auf.

Das eben erwähnte gelbe Trimethylaminsalz wird beim Stehenlassen unter Benzol zuerst rötlich und nimmt schließlich unter Aufnahme von 1 Mol. Benzol etwa die Farbe des Kaliumdichromats an.

0,1080 g gelbes Salz wog nach 24 Stunden 0,1238 g.

Berechnet für:	Gefunden:
1 Mol. $C_6H_6 = 16{,}25$ %	14,63 % C_6H_6.

Umgekehrt war das rote Salz nach 11 Tagen im Exsikkator gewichtskonstant geworden und hatte dabei 1 Mol. Benzol verloren, nämlich:

0,1254 g verloren 0,0198 g.

Berechnet:	Gefunden:
16,25 % C_6H_6	15,78 % C_6H_6.

Der gelbe Rückstand war neutrales Salz, das nur anscheinend bereits etwas Trimethylamin verloren hatte.

0,1056 g brauchte 5,1 ccm $^n/_{10}H_2SO_5$.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_8N_2$:	Gefunden:
29,35 % $N(CH_3)_3$	28,49 % $N(CH_3)_3$.

C. Oranges Salz $C_6O_2(COOC_2H_5)_2[OHN(CH_3)_3]_2 + CHCl_3$.

Aus der Chloroformlösung des Dioxyesters erhält man durch Trimethylamin in ganz ähnlicher Weise ein rötliches

Salz mit 1 Mol. Chloroform, das aber erst nach längerem Stehen kristallisiert und weniger stabil ist als benzolhaltiges Salz, da es schon nach einigen Stunden sein Chloroform verliert und dabei wieder gelb wird.

Analyse:

I. 0,3855 g entspricht 12,55 ccm $^n/_{10}H_2SO_4$
II. 0,3422 g „ 11,70 ccm $^n/_{10}H_2SO_4$.

Berechnet	Gefunden:
$C_{18}H_{30}O_8N_2 + CHCl_3$:	I. 19,21 % $N(CH_3)_3$
22,62 % $N(CH_3)_3$	II. 20,15 % $N(CH_3)_3$.

Das Pyridinsalz ist ebenfalls in einer gelben und einer roten Form, je nach dem Gehalt an Pyridin zu erhalten.

A. Gelbes saures Salz $C_6O_2(COOC_2H_5)_2(OH)_2 \cdot C_5H_5N$.

Wird Pyridin vorsichtig in kleiner Menge zu der verdünnten ätherischen Lösung des Esters gegeben, so entsteht eine hellgelbe Lösung, aus welcher bei Zusatz von wenig Ligroin ein gelbes Salz ausfällt.

Der Pyridingehalt wurde indirekt bestimmt, indem man es in Wasser auflöste und mit Phenolphthaleïn als Indikator gegen Kalilauge titrierte.

Analyse:

0,1894 g entsprach 10,6 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_8 \cdot C_5H_5N$:	Gefunden:
21,77 % C_5H_5N	20,53 % C_5H_5N.

Durch überschüssiges Pyridin entsteht leicht

B. Rotes neutrales Salz $C_6O_2(COOC_2H_5)_2(OH)_2 \cdot 2^1/_2 C_5H_5N$.

Dieses Salz erhält man am besten, wenn man Dioxyester in Pyridin löst und diese rote Lösung mit wenig Ligroin fällt. So erhält man ein tiefrotes kristallinisches Salz, das mit dem aus der Benzollösung des Esters in ähnlicher Weise erhaltenen Produkte identisch ist.

Nach dem Auswaschen mit Ligroin wurde es wie das gelbe Salz analysiert:

I. 0,1483 g entsprach 6,1 ccm $^n/_{10}$KOH.
II. 0,1787 g „ 7,4 ccm $^n/_{10}$KOH.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{12}O_8 \cdot 2^1/_2\, C_5H_5N$	I. 41,59 % C_5H_5N.
40,95 % C_5H_5N.	II. 41,76 % C_5H_5N.

Im Exsikkator sowie beim Stehen an der Luft, rascher durch Erwärmen auf etwa 60° wird das rote Salz heller und schließlich rein gelb, wobei es etwa $1^1/_2$ Mol. Pyridin (gefunden 27,80 % statt 29,3 % berechnet) verliert. Der Rückstand war, wie die folgende Analyse zeigt, das saure Pyridinsalz.

Analyse:

0,1444 g entspricht 8,0 ccm $^n/_{10}$KOH.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_8N$:	Gefunden:
21,77 % C_5H_5N	21,33 % C_5H_5N.

Dimethylanilinsalz.

Aus der ätherischen Lösung des Esters wird nach Zusatz von Dimethylanilin beim Stehen ein gelbes Salz erhalten. Wird dagegen Dioxyester mit Dimethylanilin übergossen oder zu seiner benzolischen Lösung zugegeben, so entsteht eine tiefrote Lösung, die beim Stehen auch rote Kristalle abscheidet.

Sekundäre Amine, z. B. Piperidin oder Anilin lieferten mit Dioxyester unter allen Bedingungen nur eine einzige Art von gelben Salzen, also nie, wie die tertiären Amine, rote Salze mit Kristallbenzol oder Kristallchloroform. Dagegen zeigte sich ein ähnlicher, obgleich nicht ganz gleichartiger Farbenwechsel beim Tetramethylammoniumsalz.

Tetramethylammoniumsalz.

Dioxyester wurde in wenig Alkohol aufgelöst und mit einer 33 %igen wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydrat vorsichtig neutralisiert. Hierbei wurde, wie bei der

Darstellung anderer Salze, die Lösung zuerst rot unter Bildung eines sauren Salzes, aber beim Erreichen des neutralen Punktes wieder rein gelb. Beim Zusatz von Äther fällt ein fein verteilter Niederschlag manchmal gelb, manchmal rot aus.

Beide Modifikationen zeigten eine merkwürdige Farbänderung und scheinen sich von selbst entweder in die gelbe oder in die rote Form umwandeln zu können.

Das gelbe Salz wird mit Benzol nach einigen Sekunden deutlich rot, aber nach dem Abgießen des Benzols unter Äther nicht wieder gelb, wie das beim Trimethylaminsalz der Fall war. Überhaupt wird das gelbe, pulverige Salz nicht nur unter Benzol rot, sondern verwandelt sich auch beim Stehenlassen unter der ätherischen Mutterlauge, aus welcher es ausgefällt wurde, langsam in Kristalle der roten Form um.

Umgekehrt werden die roten Kriställchen an der Luft von selbst allmählich gelb; dieses gelb gewordene Salz rötet sich beim Erwärmen oder Reibung sehr leicht wieder. Durch die Feuchtigkeit oder den Kohlensäuregehalt der Luft wird dieser Farbenwechsel nicht beeinflußt.

Das rote Salz blieb zwar über Calciumchlorid im Exsikkator rot, und zeigte an der Luft bald wieder gelbe Flecken, wurde aber schließlich ohne Berührung auch an der Luft wieder rot, und blieb durch Überleiten von Kohlendioxyd unverändert.

Bei allen diesen Farbveränderungen ändert sich das Gewicht des Salzes nicht nachweisbar. In Wasser löst sich das gelbe, sowie das rote Salz mit derselben gelben Farbe und neutraler Reaktion auf.

Tetrapropylammoniumsalz.

Dieses Salz läßt sich in ganz ähnlicher Weise darstellen, wird aber unter allen Bedingungen nur in einer gelben, also niemals in einer roten Modifikation erhalten.

Lebenslauf.

Ich, John Vargas Eyre, Sohn des Kunstmalers John Eyre R. B. A. und der Susanna Eyre, geb. Vargas, bin am 11. April 1880 in London geboren. Der Konfession nach bin ich protestantisch.

Nachdem ich Sir Walter St. Johns School 1897 verlassen hatte, bezog ich Finsbury Technical College, wo ich drei Jahre studierte und im Jahre 1900 das Diplom des Instituts erhielt.

Die folgenden zwei Jahre habe ich als „Privat Assistant“ in Gemeinschaft mit Professor R. Meldola F.R.S. die folgenden Arbeiten veröffentlicht:

I. „The diazotisation of Dinitro-o-anisidin and the constitution of the resulting Produkt.“	Chem. Soc. London Proc. 1901, 17, 131.
II. „Additional Notes on Dinitro-o-anisidin.“ „A chemical reaction in which one of the products continues the same reaction.“	Chem. Soc. London Trans. 1901, 79, 1076.
III. „Elimination of a Nitro-group on Diazotisation,“ „Dinitro-p-anisidin and Derivatives.“	Chem. Soc. London Trans. 1902, 81, 988.
IV. „Isomeric Aminoamidines of the Naphthalene Series (Fourth communication on Anhydro-bases).“	Chem. Soc. London Trans. 1903, 83, 1185.

Im Jahre 1902 erlangte ich das „London County Council Senior Stipendium“ und wurde im Oktober desselben Jahres an der Kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg immatrikuliert, wo ich nach Ablegung der „Verbandsprüfung“, unter Leitung des Herrn Prof. Hantzsch, bis Juli 1903 arbeitete.

Im Herbst 1903 bezog ich die Universität Leipzig, wo ich weiter bei Prof. Hantzsch bis März 1905 arbeitete.

Während meiner Studienzeit habe ich an Vorlesungen und Übungen folgender Herrn Professoren und Dozenten teilgenommen: in London: Prof. S. P. Thompsen, Prof. R. Meldola, Prof. Dalby, J. Castell Evans F. I. C. und F. W. Streatfeild F. I. C.; in Würzburg: Prof. Hantzsch, Prof. Medicus, Dr. Ley und Dr. Reitzenstein; in Leipzig: Prof. Hantzsch, Prof. Ostwald, Prof. Zirkel, Prof. Wiener, Prof. Stobbe, Dr. Ley, Prof. Bodenstein und Prof. O. Fischer.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.